

JPO and NCIPI are not responsible for any
damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] In a ***** hydrocarbon oil fraction, it has the alkyl side chain radical length of 10-26 A. carbon atoms at a dewaxing nature solvent list. And it has the alkyl side chain radical length of the poly alkyl acrylate which occupies >50% in carbon atom C16+ of an alkyl group part, and has the number average molecular weight of 3,000-500,000, and 10-20 B. carbon atoms. And the dewaxing assistant which consists of a mixture [the weight ratio 1 of a component (A) and (B) which receives mutually / 6 - 2/1] of n-alkyl methacrylate polymer which has about 5,000 to 200,000 number average molecular weight is mixed by the dosage of the range an active ingredient 0.02 [about] - 0.2% of the weight. The solvent dewaxing approach which consists of cooling this oil / dewaxing nature solvent / dewaxing assistant mixture, and forming the slurry which becomes a solid-state grain-like wax list from a dewaxing nature solvent and the solution of dewaxed oil, and separating said wax from this dewaxed-oil solution.

[Claim 2] The approach given in the 1st term of a patent claim a dewaxing nature solvent is the mixture of the mixture of C3 - C6 ketones and such mixture, (1) (2) aromatic hydrocarbon, (3) ketones, and aromatic hydrocarbon, (4) halogenated hydrocarbon, a (5) N-alkyl pyrrolidone, (6) acetones, and a methylene chloride.

[Claim 3] The approach given in the 1st term of a patent claim a ***** hydrocarbon oil fraction is nature or a synthetic-lubricating-oil fraction.

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特許公報 (B2)

(11) 特許出願公告番号

特公平7-116454

(24) (44) 公告日 平成7年(1995)12月13日

(51) Int.Cl.⁶
C 10 G 73/04

識別記号

府内整理番号
2115-4H

F I

技術表示箇所

発明の数1(全6頁)

(21) 出願番号

特願昭59-84226

(22) 出願日

昭和59年(1984)4月27日

(65) 公開番号

特開昭60-229990

(43) 公開日

昭和60年(1985)11月15日

審判番号

平6-2044

(71) 出願人 899999999

エクソン・リサーチ・アンド・エンジニア
リング・カンパニー
米国ニュージャージー州フロラム・パーク、
パーク・アベニュー180

(72) 発明者 セドリック・エル・ブライエンズ
カナダ国オンタリオ、ロンドン、ライダウ
ト・ストリート82

(72) 発明者 ブルース・エム・サンキー
カナダ国オンタリオ、サーニア、ランカス
タ・アベニュー1641

(74) 代理人 弁理士 倉内 基弘

審判の合議体

審判長 吉村 康男

審判官 中野 修身

審判官 塚中 哲雄

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリアクリレート重合体とポリメタクリレート重合体との混成脱ろう助剤を用いる含ろう炭化水素留分の溶剤脱ろう

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 含ろう炭化水素油留分に、脱ろう性溶剤並びに、

A.炭素原子10~26個のアルキル側鎖基長を有し、しかもアルキル基部分の炭素原子C₁~C₆において>50%を占め且つ3,000~500,000の数平均分子量を有するポリアルキルアクリレート及び

B.炭素原子10~20個のアルキル側鎖基長を有し、しかも約5,000~200,000の数平均分子量を有するn-アルキルメタクリレート重合体

の混成物【成分(A)及び(B)の互いに対する重量比1/6~2/1】よりなる脱ろう助剤を活性成分約0.02~0.2重量%範囲の用量で混ぜ、かかる油/脱ろう性溶剤/脱ろう助剤混合物を冷却して、固体粒状のろう並びに脱ろう性溶剤及び脱ろう油の溶液よりなるスラリーを形成

2

し、そして該脱ろう油溶液から前記ろうを分離することによる溶剤脱ろう方法。

【請求項2】 脱ろう性溶剤が(1)C₁~C₆ケトン及びこれらの混合物、(2)芳香族炭化水素、(3)ケトン及び芳香族炭化水素の混合物、(4)ハロゲン化炭化水素、(5)N-アルキルビロリドン、(6)アセトン及び塩化メチレンの混合物である、特許請求の範囲第1項記載の方法。

【請求項3】 含ろう炭化水素油留分が天然若しくは合成潤滑油留分である、特許請求の範囲第1項記載の方法。

【発明の詳細な説明】

概要

本発明は、(A) 炭素数10~26(枝分れを除く)のアルキル基側鎖長を有するポリアルキルアクリレートおよび(B) 炭素数10~20(枝分れを除く)のアルキル基

10

側鎖長を有するn-アルキルメタクリレート重合体の混成物よりなる脱ろう助剤を用いた、含ろう炭化水素油を脱ろうするための溶剤脱ろう方法にかかる。成分(A)は、約3,000~300,000の数平均分子量を有し、成分(B)は約5,000~200,000の数平均分子量を有する。これら(A)+(B)の混成物は、約1/100~100/1好ましくは約1/6~2/1範囲の重量比で、また活性成分約0.01~1重量%好ましくは約0.02~0.2重量%レベルで用いられる。ポリアルキルアクリレート(成分A)の代表例はUSP4,191,631およびGB1,145,427に記載のもので、斯界では通常Shellswim(Shell Oil社製品)として知られている。n-アルキルメタクリレート重合体(成分B)の代表例は、USP4,153,423、USP2,091,627およびUSP2,100,993に記載のもので、Acryloid(Rohm&Haas社製品)と同定されている。

この混成脱ろう助剤は溶剤脱ろうを助成する。而して、該溶剤脱ろうでは、含ろう炭化水素油留分に脱ろう性溶剤と或る量の上記混成脱ろう助剤とを混ぜて混合物となし、そしてこれを、冷脱ろう性溶剤により直接に或いは熱交換装置により間接に冷却して、粒状のろう並びに脱ろう性溶剤および脱ろう油の溶液によるスラリーを形成せしめる。脱ろう助剤の成分(A)および(B)は、適當なろう不含油による希釈で流動特性が高められた或いはそのまゝ、脱ろうすべき含ろう油留分に添加すべく互いに前混合されうる。別法として、これら両成分は、プロセス内の同一箇所ないし別々の箇所から別個に且つ同時添加され得或いは別個に且つ連続添加されうる。この実施態様でも、個々の成分(A)および(B)はそのまま用いることもできるが、適當なろう不含油で希釈して流動特性を高めることもできる。沈殿せる粒状のろうは、種々の代表的液/固分離方法例えば沪過、沈降、遠心処理等のいずれによつても脱ろう油から分離されうる。

(A)および(B)の混成物を用いるなら、それは、助剤を全く用いないときと較べ或いはいすれか一方の成分のみを用いたときと較べ高い分離速度をもたらす。

発明の背景

含ろう炭化水素油中のろうは、該油を冷却してろうを析出させ次いで形成せる固体粒状ろうと脱ろう油とを、沪過、遠心処理、沈降等の如き固/液分離方法で分離することにより炭化水素油から除去される。工業的な脱ろう方法には、含ろう油を溶剤の不在で冷却して粒状ろうを晶出させたのち沪過装置で脱ろう油を圧搾するプレス式脱ろう方法が含まれる。しかしながら、粘度上の制約があるために、このプレス式脱ろう方法によつて処理されるのは、軽質炭化水素油のみである。より広く用いられている方法は、含ろう油を溶剤と混合したのち冷却して小粒子若しくは結晶としてろうを沈殿させ、固体粒状ろうと脱ろう性溶剤含有脱ろう油溶液とからなるスラリーを形成せしめる溶剤脱ろう方法である。このスラリー

は、そのあとろう分離機(例沪過装置)に搬送され、そこで脱ろう油および脱ろう性溶剤からろうが分離される。溶剤脱ろう方法は、潤滑油留分およびブライストラックの如き重質油留分の脱ろうに用いられる。代表的な脱ろう性溶剤には、通常気体の低沸点自動冷媒型炭化水素例えはプロパン、プロピレン、ブタン、ベンタン等、ケトン類例えはアセトン、メチルエチルケトン(MEK)、メチルイソブチルケトン(MIBK)およびこれらの混合物、芳香族炭化水素例えはベンゼン、トルエンおよびキシレン並びに、ケトンと芳香族炭化水素との混合物例えはMEK/トルエンおよびアセトン/ベンゼン、ケトンと自動冷媒との混合物例えはアセトン/プロピレンが含まれる。

溶剤脱ろうプラントの能力を制限しがちな要素の一つは、脱ろう油からのろうの沪過(および一般には分離)速度である。また、該速度は、沈殿せるろうの結晶構造によつて大いに影響される。また、沈殿せるろうの結晶構造は脱ろうプロセスにおける種々の作業条件により影響されるが、原料油を特定した場合、それは冷却条件によつて大いに影響される。沈殿せるろうの大きさおよび結晶構造、ろう結晶中の油吸蔵および結晶中に残存せる油の状態はろうの組成および沈殿条件に著しく依存する。これらの条件はまた、ろうからの脱ろう油分離(沪過)速度および脱ろうの収率にも影響する。いくつかの例において、特に含ろう油がブライストラックである場合、ろう結晶はきわめて微細であるため、全部が沪過により分離されるわけではなく、いくらかは脱ろう油成分と一緒に沪過装置を通過して好ましくない濁りを油中に創生する。

30 沪過速度を高め且つ濁り形成を最小限にする一つの方法は、脱ろうの間含ろう油に脱ろう助剤を加えることである。製造工業でよく知られているのは、 α -オレフィン共重合体の如き脱ろう助剤、(a) エチレン-酢酸ビニル共重合体および(b) 炭素原子2~20個を有する脂肪酸アルコールとアクリル酸若しくはメタクリル酸とのエステルの混成物の如き混合物室、脂肪族アルコールとアクリル酸若しくはメタクリル酸とのエステルの如き物質並びに、単独若しくは上記エステルと混合されたナフタレンと塩素化バラフィンとの縮合物よりなる高分子量脱ろう助剤である。しかしながら、重質油の場合、これらの助剤はあまり効率的でなく、脱ろう助剤の油中濃度はかなり高くなければならない。このことは特に、重質油ラフィネートないしブライストラック又は重質留分を溶剤脱ろうするときに真実である。なぜなら、油中に微粒状のろうが多量存在するゆえに、脱ろう油の沪過速度が低くなりがちであり且つまた油が濁りを有し得あるいはこれを生じうるからである。

本発明

本発明は、脱ろう助剤を用いる含ろう炭化水素油の溶剤脱ろう方法にして、脱ろう助剤が、(A) アルキル基

(枝分れを除く)において炭素原子10~26個(好ましくは炭素原子16個以上で>50%)を有するポリアルキルアクリレートおよび(B) 炭素原子10~20個(枝分れを除く)のアルキル基側鎖長を有するn-アルキルメタクリレート重合体の混成物よりなる、溶剤脱ろう方法にかかる。成分(A)は典型的には、約3,000~300,000の数平均分子量を有し、成分(B)は典型的に約5,000~200,000の数平均分子量を有する。これら(A)+(B)の混成物は、約1/100~100/1好ましくは約1/6~2/1範囲の重量比、また活性成分約0.01~1重量%好ましくは約0.02~0.2重量%の用量で用いられる。ポリアルキルアクリレート(成分A)の代表例はUSP4,191,631およびGB 1,145,427に記載のもので、斯界では通常Shellswim(Shell Oil社製品)として知られている。n-アルキルメタクリレート重合体(成分B)の代表例は、Rohm&Haas社の製品で、Acryloidと同定されている。

この脱ろう助剤は、別個に製せられた成分(A)および(B)として有利に用いられる。次いで、これらの成分を、前記比で一緒に混合し、所期用量でそのまゝ加えてもよく或いは、鉛油の如き適當な油又は、トルエン、ベンゼン、プロパン、塩化メチレン、その他、該助剤に改良された流れ特性、ポンプ輸送性等を付与する類似物を含む適當な溶剤に溶かした形で加えてよい。別法として、個々の成分(A)および(B)を(そのまゝか或いは上記の如き溶剤に溶かした形で)別個に用い、脱ろうプロセスに、該プロセス内の別々の箇所から同時又は継続的に導入する。両成分を互いに前混合しようと、或いは希釈し又は希釈せず別個に/連続使用しようと或いは別個に/同時使用しようと、それにかかわりなく、助剤は、冷却前含ろう油と混合してもよく、或いは冷却プロセスで導入してもよい。冷却は、スクリーブサーフェス深冷器の如き間接冷却手段によるか、さもなくば冷溶剤を用いる直接冷却手段による。高度攪拌が行なわれて即時混合を確実にする複数ステージに沿い冷溶剤が注入される、好適な直接冷却手段は、USP3,773,650に開示されたDILCHILL[®] (Exxon Research&Engineering社の登録サービスマーク) プロセスである。

成分Bとして用いられるポリアルキルメタクリレートはアルキル基側鎖(枝分れを除く)において炭素原子10~20個好ましくは12~18個を有し、典型的には、炭素原子10~20個(実質線状)の脂肪族アルコールとメタクリル酸とのエステルの重合体である。この重合体は約5,000~200,000好ましくは10,000~100,000の数平均分子量を有する。本発明での使用に望ましい特性を有する市販ポリアルキルメタクリレートはRohm&Haas社製品のAcryloid144およびAcryloid150である。Acryloid144は、C₁以上が>50%をなす平均側鎖長および約5,000~200,000の数平均分子量を有し、Acryloid150は、C₁以下が>50%をなす平均側鎖長および約5,000~200,000の数平均分子量を有する。

本発明範囲内および本発明範囲外にある、後出「例」で用いた代表的各物質の試料を試験したところ、下記一般特性を有すると決定された。

主にC₁~C₆のアルキル側鎖(C₁以下2%、C₂30%、C₃27%、C₄14%、C₅16%、C₆+11%)をもつAcryloid150と同定されるタイプの代表的ポリアルキルメタクリレート共重合体は約62,200の数平均分子量および約284,000の重量平均分子量を有し、10~90モル%は約5,000~20,000の数平均分子量である。

10 主にC₁~C₆のアルキル側鎖(C₁以下4%、C₂7%、C₃39%、C₄45%、C₅+5%)をもつAcryloid144と同定されるタイプの代表的ポリアルキルメタクリレート共重合体は約33,300の数平均分子量および約205,800の重量平均分子量を有し、10~90モル%が約5,000~75,000の数平均分子量である。

分子量は、ポリスチレンに関して検量せるゲル透過クロマトグラフィーにより決定された。

上記試料は、後出「例」で用いたものと完全に同じといふわけではないが、これらをよく代表する試料であり、また本発明の要件を満たす物質或いは満たさない物質の一般的特性を示すのに役立つ。

成分Aとして用いられるポリアルキルアクリレートは、アルキル側鎖基において炭素原子10~26個(枝分れを除く、好ましくは18~22個)(好適にはC₁以上>50%)を有し、典型的には、炭素原子10~26個、実質線状の脂肪族アルコールとアクリル酸とのエステルの重合体である。この重合体は、約3,000~300,000好ましくは約20,000~100,000の数平均分子量を有する。本発明での使用に望ましい特性を有する市販ポリアルキルアクリレートはShell Oil社製品のShellswim5Xである。Shellswim5として知られているポリアルキルアクリレートはポリn-C₁~C₆(平均)アルキルアクリレートであり、特定例において、アルキルC₁~45%、C₂~10%およびC₃~45%、重量平均分子量~220,000、数平均分子量~60,000を有すると報告されている(USP4,191,631)。

本発明で用いられる脱ろう性溶剤は特に臨界的でない。かくして、よく知られた、通常液体の脱ろう性溶剤はいずれも使用することができる。例えば、アセトン、ジメチルケトン、メチルエチルケトン、メチルプロピルケトンおよびメチルイソブチルケトンおよびこれらの混合物の如き炭素原子3~6個を有するケトン、ベンゼン、キシレン又はトルエンの如き芳香族炭化水素、メチルエチルケトン/トルエン又はメチルイソブチルケトン/トルエンの如きケトンと芳香族炭化水素との混合物を用いることができる。塩化メチレンの如きハロゲン化炭化水素も亦有用である。更に、脱ろう性溶剤として、N-メチルビロリドンおよびN-エチルビロリドンの如きN-アルキルビロリドンを用いることもできる。本発明方法を実施するのに特に好適な溶剤に、MEK、MIBK、MEK/MIBK混合物、トルエン、MEK/トルエンの如きケトンと芳香族

7
炭化水素との混合物、塩化メチレンおよびアセトンと塩化メチレンとの混合物が含まれる。

本発明方法により、前記脱ろう助剤を用いて処理される含ろう油は、典型的に、300~600°Cの沸とう範囲、15°Cで約0.80~0.90g/ccの密度、約3~12cSt/100°Cの粘度、30~50°Cの流動点および約10~25重量%の乾燥ろう含分を有する留分より誘導された含ろう油である。代表的な600N留分は試験の結果、400~550°Cの沸とう範囲、15°Cで0.8745g/ccの密度、10.1cSt/100°Cの粘度、50°Cの流動点および21重量%の乾燥ろう含分を有するとわかつた。

これらの留分は、バラフイン原油 (Aramco、クエート; Panhandle、ノースルイジアナ、等)、ナフテン原油 (Tia Juana、コウスタル、等)、ライトストックおよび合成原料油例えば、タールサンド油、コールトレーキ原油、けつ岩油、石炭油等からの誘導物の如き任意の好都合な給源より取得されうる。

最も好適な原料油は、300~600°C範囲で沸とうする (好ましくは約450~550°Cの中沸点を有する) 潤滑油および特産油留分を含む留出物である。かかる留出物の代表例は、アラブライトから誘導された600N油である。このライトアラビアン600N留分は、40°Cで約100cSt (100°Fで600SUS) の粘度を有する重質潤滑油基原油である。

本発明方法の具体化において、軽質加熱用油又は軽質脱ろう鉱油留分の如き適当な溶剤に溶かした成分 (A) および (B) よりなる脱ろう助剤の溶液を含ろう油に混入し、この混合物を該油の凝り点より高い温度 (約50~120°C) に加熱する。次いで、混合物を脱ろう性溶剤と一緒に冷却帶域に導入し、所期流動点の脱ろう油を得るのに必要な温度に冷却する。この冷却は、脱ろう助剤を含有する固体粒状ろうと脱ろう油および溶剤によるスラリーを生成する。次いで、スラリーをろうフィルターに送つて粒状ろうから脱ろう油および溶剤を分離する。脱ろう温度又はスラリーを冷却する温度は原料油および条件によつて変動する。一般には、この温度は約0~約-50°C範囲である。脱ろう性溶剤が、メチルエチルケトン/トルエンの如きケトンと芳香族炭化水素との混合物よりなる場合、脱ろう温度は約-10~約-30°C範囲である。好ましい具体化では、含ろう油を段階冷却帶域へと導入し、ステージからステージへと通す間、複数ステージに冷脱ろう性溶剤を注入し、またステージにおいて、含ろう油と冷脱ろう性溶剤との実質上瞬時混合が行なわれるよう高い攪拌度を保持する。(A) ポリアルキルアクリレートおよび (B) ポリアルキルメタクリレートよりなる本発明の脱ろう助剤は冷希釈冷却用溶剤と一緒に注入してもよく、或いは脱ろうすべき含ろう油と前混合してもよい。

本発明方法に用いられる好適な脱ろう性溶剤に、ケトンと芳香族炭化水素との混合物およびケトンと塩化メチレンとの混合物が含まれる。溶剤/含ろう油の容量比は一

10

20

30

40

40

般に約0.5~10好ましくは約2~7範囲である。脱ろう性溶剤の最適な使用量は無論、油のろう成分、粘度、前処理および脱ろう条件によつて決定される。

例

公称沸とう範囲約400~550°Cおよび100°Cにおける粘度約10.1cStの含ろう600N留分をベンチスケールの豊形スクレーパ内で脱ろうした。このスクレーパは高さ30cm、内径13cmの鋼製シリンダーよりなつた。その壁部は、28 rpmで回転する中心軸に取付けた2枚の垂直羽根でこすられるようになつていた。スクレーパの内容物の冷却は冷媒浴に浸漬することにより遂行された。スクレーパ内容物の冷却速度は約5°C/minであつた。

試験すべき混成脱ろう助剤 (混合済み) を含ろう原油に、約70°Cで、特定処理速度をもたらすように加えた。かくして処理された原料油を前希釈用溶剤と混合し、スクレーパに導入した。次いで、混合物を漸次冷却し、適当な温度で溶剤インクレメントを加えた。沪過温度 (約-10°C) に達したとき、スクレーパから取り出し、ろうスラリーの沪過性能を、小型真空葉状沪過器により12in Hg減圧で測定した。

下記例で使用せる溶剤は、メチルエチルケトンとメチルイソブチルケトンとの45/55混合物であつた。沪過時の希釈比は含ろう原油1容当りケトン溶剤2.5容であつた。

脱ろう助剤成分 (A) の製品例 (キシレン溶剤中合成されたポリアルキルアクリレート Shellswim5X およびトルエン溶剤中合成された比較ポリアルキルアクリレート、Shell社から入手) 並びに脱ろう助剤成分 (B) の製品例 (Rohm&Haas社のAcryloid144) を600N留分の試料に関しテストした。表中記載の脱ろう助剤濃度は「受入れ時の (as-received)」基準で示されている。(「例」で用いられるタイプの代表的市販物質中に存在する活性成分の量は典型的には次の如くである: 成分Aとしてテストしたものを代表する物質は活性成分約40重量%であり、成分Bを代表する物質は活性成分約27重量%である)。表Iには、このようにして、Strathcona600N留分に対し、原料油の0.1重量%および0.2重量%の(受入れ時の)脱ろう助剤濃度を用いて得た結果が示されている。表IIには、Sarnia600N留分に対し、原料油の0.1重量%および0.2重量%の(受入れ時の)脱ろう助剤濃度を用いて得た結果が示されている。第1図は、表Iおよび表IIのデータを結合したもので、600N留分の試料に対し、原料油の0.1重量% (受入れ時の) という合計濃度におけるShellswim5X若しくはShellswim5T (成分A) とAcryloid144 (成分B) との併用時に観察された相乗効果を示している。

9
表 I
Strathcona 600N留分に対する実験

混成脱ろう助剤	脱ろう助剤濃度 (受入れ時の重量%)	原料油中 での濾過 速度向上	脱ろう 油収率 の変化
Shellswim 5T	0.1	22%	+ 6%
Acryloid 144	0.1		
Shellswim 5T	0.05	23%	+ 6%
Acryloid 144	0.15		
Shellswim 5T ⁽¹⁾	0.025	17%	+ 4%
Acryloid 144	0.075		
Shellswim 5X	0.05	35%	+ 8%
Acryloid 144	0.15		
Shellswim 5X ⁽²⁾	0.025	22%	+ 1%
Acryloid 144	0.075		
Shellswim 5X ⁽²⁾	0.05	28%	+ 7%
Acryloid 144	0.05		
Shellswim 5X ⁽²⁾	0.075	11%	+ 5%
Acryloid 144	0.025		
Shellswim 5X ⁽²⁾	0.06	12%	+ 2%
Acryloid 144	0.04		

(1) この組合せは第1図中△で示してある。

(2) この組合せは第1図中×で示してある。

表 II
Sarnia 600N留分に対する混成脱ろう助剤の評価

	脱ろう助剤濃度 (受入れ時の重量%)	原料油中 での濾過 速度向上	脱ろう 油収率 の変化
<u>A. 単一成分</u>			
Shellswim 5T ⁽¹⁾	0.1	4%	+ 4%
Acryloid 144 ⁽¹⁾	0.1	5%	+ 1%
<u>B. 混成物</u>			
Shellswim 5T	0.05	20%	+ 5%
Acryloid 144	0.15		
Shellswim 5T	0.1	19%	+ 5%
Acryloid 144	0.1		
Shellswim 5T ⁽¹⁾	0.5	8%	+ 5%
Acryloid 144			

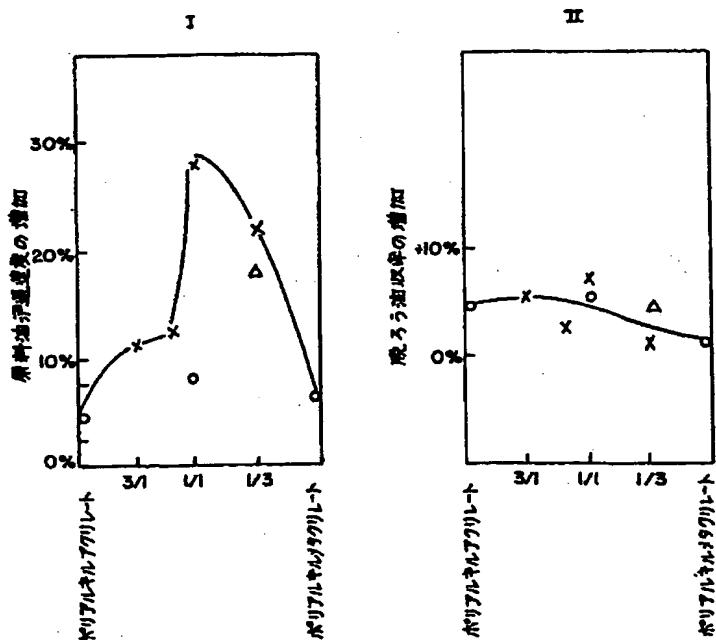
(1) この表における個々の物質および混成物は
第1図中○で示してある。

【図面の簡単な説明】

第1図(IおよびII)は、含ろう油留分を脱ろうすべく
本発明で用いられる混成脱ろう助剤の成分濃度Wが原料
油濾過速度および脱ろう油収率に及ぼす影響を例示した
グラフである。

*

【第1図】



フロントページの続き

(72)発明者 パトリック・シー・ユーエナー
カナダ国オンタリオ、サニニア、キヤスカ
ート・ブルバード617

(56)参考文献 特開 昭57-30792 (J P, A)
特開 昭54-123102 (J P, A)
特開 昭54-11104 (J P, A)
特公 昭40-4210 (J P, B1)
特公 昭47-44962 (J P, B1)
米国特許3479278 (U S, A)
米国特許4153423 (U S, A)